

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-32729

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 B 01 D 71/78 8822-4D  
 69/02 8822-4D  
 71/82 8822-4D  
 C 08 J 9/40 CEU 8415-4F  
 // C 08 L 27/12

⑬公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭発明の名称 温度応答性濾過膜

⑰特 願 平1-170669

⑱出 願 平1(1989)6月30日

⑲発明者 筏 義 人 京都府宇治市五ヶ庄岡谷2番地182  
 ⑲発明者 岩 田 博 夫 大阪府吹田市青山台3丁目50番D12-106  
 ⑲発明者 宇 山 良 公 大阪府大阪市天王寺区玉造元町2番5号  
 ⑲発明者 玄 丞 休 京都府宇治市宇治御廟29-13  
 ⑲出願人 株式会社バイオマテリアルユニバース 京都府京都市南区東九条南松ノ木町43-1

## 明細書

1・発明の名称 温度応答性濾過膜

2・特許請求の範囲

1・多孔性濾過膜の表面層および細孔部に高分子鎖を植え付け該高分子鎖の下限臨界共溶温度(LCSTという。)における顕著なコンホメーション変化を利用して孔径を変化せしめ、該温度近傍の狭い温度域で膜透過特性を調節することを特徴とする温度応答性濾過膜

2・多孔性濾過膜の表面層および細孔部に表面グラフト重合体により高分子鎖を植え付けることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の温度応答性濾過膜

3・力学的強度や寸法安定性に優れたポリブッテン化ビニリデンの多孔性濾過膜にポリイソプロピルアクリルアミドの高分子鎖を植え付けることを特徴とする特許請求の範囲第1項より第2項記載の温度応答性濾過膜

4・多孔性濾過膜の表面層及び細孔部に植え付けられる高分子鎖に、ポリイソプロピルアクリルアミ

ドと他の親水性あるいは疎水性高分子との組成比をもつ共重合体を選ぶことにより応答温度を任意に調節することを特徴とする特許請求の範囲第1項より第3項記載の温度応答性濾過膜

3・発明の詳細な説明

本発明は温度により応答し濾過特性を調節することができるように考案された高分子膜に関するものである。近年外部からの刺激に応答して形状などが変化するゲルなどの高分子材料や濾過特性の変化する高分子膜の開発に関する研究が多く進められている。これらの材料が実用化されれば、医用材料とか流体工学など広い分野での応用が期待される。外部刺激の形態としては少なくとも1)エネルギーの賦与、2)物質の添加、の2つに分類できる。1)のエネルギーについては、例えば、(1)圧迫、衝撃などの力学的エネルギーの賦与、さらに(2)電気エネルギーの付加、(3)電場や磁場の印加(4)光エネルギーの照射、(5)熱エネルギーの付加、(6)超音波の賦与などが現実的に考えられる方法である。2)の物質の添

加に付いては直接化学反応に関与する特殊な試薬を添加する、あるいは除去するという操作の他、水素イオン濃度(pH)の変化をはじめ各種イオン濃度の変化による刺激、周囲の湿度を含めた水分の濃度変化による外部刺激なども包含する。

外部刺激に応答するゲル、膜、弁などが開発されても、これらの制御に遠隔操作を要する場合は、外部刺激を伝えるための何らかのパイプが必要になる。しかしながら、例えば人体内で使用される人工臓器などにおいては、pHの変化、体温の変化、インスリン濃度の変化、グルコース濃度の変化など、該人工臓器が直接接触する周囲の外部刺激に応答するだけで目的が達せられる場合にはこれは必要でない。さらにゲル、弁、膜などの高分子材料が外部の気温、湿度、光量、汚染物質の濃度などに応答して自動的に制御目的が達成できる場合にも、外部から人為的に刺激を伝える必要はない。このようにここでいう外部刺激に対して自動的に応答する高分子材料は、従来、遠隔地の水流調整などの制御をもっぱら電気信号に頼るとい

う概念とは全く発想を異にした新しい素材の開発に関するものである。

本発明者らは外部刺激のうちで温度変化に着目し、周囲の温度変化に応答し膜透過量を制御できる高分子膜の開発のため鋭意研究を進めた結果本発明を完成するに至った。

本発明によれば、多孔性濾過膜の表面層および細孔部に適切な高分子鎖を植え付ける。一般に高分子鎖は、周囲の溶媒の種類や温度によって異なったコンホメーションをとる。高分子鎖にイオン性官能基が存在する高分子電解質のような場合には、水素イオン濃度をはじめ各種イオン濃度の変化によっても異なったコンホメーションをとる。このような現象を応用すれば、種々の外部刺激応答性高分子材料を開発することが可能であるが、応答による変化が顕著であるとかか即応答性であるかなどで評価した場合、これまでに満足できる材料は作成し得なかった。本発明者らは、ポリイソプロピルアクリルアミドなど、常温付近で下臨界共溶温度(LCST)により、顕著かつ即応

答的なコンホメーション変化に基づく相変化がおこることに注目した。多孔性濾過膜の表面層および細孔部に植え付けた高分子鎖は第1図に示すように、LCST以上の温度では、実効孔径が大きくなり膜透過物質の量は増大する。反対に、LCST以下の温度では、植え付けた高分子鎖が細孔を閉じ、透過量は減少する。

多孔性濾過膜に用いる材料の基質は特に限定されるものではなく、セルロース、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリサルホンなどの高分子材料が考えられるが、コーティングとか表面グラフト重合などの方法で容易に高分子鎖を植え付け得ることが必要であり、力学的強度や寸法安定性に優れていることで広く利用されているポリフッ化ビニリデンなどの素材が適切である。多孔質濾過膜の表面相および細孔部に高分子鎖を植え付ける方法については、塗布とか、コーティングするだけでもよいが、表面部との結合安定性を高めるためには表面グラフト重合とかカップリング反応による化学結合によるのが望ましい。

表面部に植え付ける高分子鎖の種類についても特に限定されるのではなく、通常の高分子では、温度によるコンホメーション変化が小さいため、メチルビニルエーテルやアクリルアミドのN置換体などの重合体を用いることが考えられるが、ポリイソプロピルアクリルアミドなど常温付近でLCSTをもつ高分子を用いるのが実用的であり、小さい温度変化により膜透過量の制御効果が得られる。制御温度域を調節するためには、ポリイソプロピルアクリルアミドなどの高分子とアクリルアミド、ブチルメタクリレートなどの親水性あるいは疎水性の高分子との適切な組成比を選んだブロック共重合体を用いる。

以下に本発明による濾過膜の利点を列挙する。

- 1・特殊な材料を使用して膜を製作するのではなく、既成の膜の表面部を改質するだけであるので簡単かつ廉価に製造することができる。
- 2・安定な高分子基質を選び、表面部に植え付ける高分子鎖も安定な共有結合あるいは表面グラフト重合を施す方法が採用できるため、人体内に埋

め込む医用材料として応用しても毒性を心配する必要がほとんどない。

3・温度変化による高分子鎖のコンホメーション変化を利用しているため応答時間が迅速であり、かつ可逆的である。

4・高分子鎖の種類とか、組成比の異なる共重合体を選ぶことにより応答温度領域を任意に設定することが可能である。

以下に実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

孔径0.22マイクロメートルの多孔質ポリフッ化ビニリデン膜に10分間、低温アルゴンプラズマ処理したのち、10°Cにおいて光重合法を用いイソプロピルアクリルアミドの表面グラフト重合を行った。得られた表面グラフト化膜の水の透過速度は35°Cにおいては30°Cに比べて20倍、40°Cにおいては30°Cに比べて34倍の高い値を示すことがわかった。なお、ポリイソプロピルアクリルアミドの10重量パーセント水溶液のLCSTは30~33°Cである。

得られた共重合体の10重量パーセント水溶液のLCSTは45~47°Cであることがわかった。

#### 実施例 4

実施例1と同様の方法でポリイソプロピルアクリルアミドとノルマルブチルアクリレートとを49対1のモル比のモノマー水溶液を用いてグラフト重合を行った。得られたグラフト化膜の水の透過速度は30°Cにおいては20°Cに比べて9倍、35°Cにおいては、24°Cに比べて23倍を示すことがわかった。なお、ポリイソプロピルアクリルアミドとノルマルブチルアクリレートとのモル比49対1で共重合反応によって得られた共重合体の10重量パーセント水溶液のLCSTは24~26°Cであることがわかった。

#### 実施例 5

実施例1で得られたグラフト化膜の水透過量を30°Cの水、40°Cの水を5秒以内の短時間で交互に入れ替えて、それぞれの温度での透過量の測定を計10回繰り返したところ、いずれの測定回次においても、40°Cにおいては30°Cに比べて

#### 実施例 2

実施例1と同様の方法でポリイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドを4対1のモル比のモノマー水溶液を用いてグラフト重合を行った。得られたグラフト化膜の水の透過速度は60°Cにおいては52°Cに比べて4倍、70°Cにおいては、52°Cに比べて18倍を示すことがわかった。なお、ポリイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドのモル比4対1で共重合反応によって得られた共重合体の10パーセント水溶液のLCSTは53~55°Cであることがわかった。

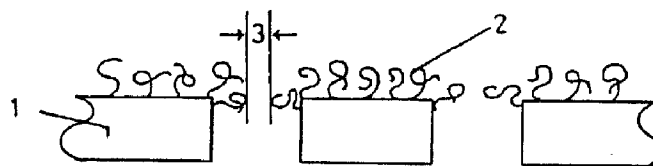
#### 実施例 3

実施例1と同様の方法でポリイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドとを7対3のモル比のモノマー水溶液を用いてグラフト重合を行った。得られたグラフト化膜の水の透過速度は50°Cにおいては42°Cに比べて8倍、60°Cにおいては、42°Cに比べて19倍を示すことがわかった。なお、ポリイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドのモル比7対3で共重合反応によって得ら

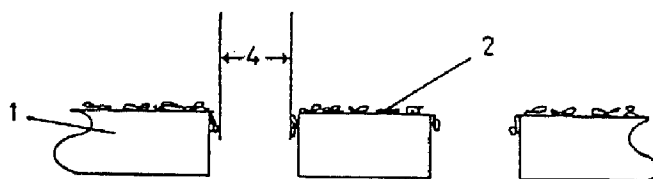
34倍の速度をもつことがわかった。以上のことから、本発明による透過膜は応答時間は十分に速くかつ温度変化に対して可逆的に応答することがわかる。

#### 4・図面の簡単な説明

第1図は本発明による透過膜の概念図を示したものであり、1は多孔性膜基質の断面を示し、2は高分子鎖を示している。3はLCST以下の温度での孔径、4はLCST以上の温度での孔径を意味する。



第1図



**DERWENT-ACC-NO: 1991-089591**

**DERWENT-WEEK: 199113**

***COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***

**TITLE:** Filter membrane responsive to temp. for e.g. medical field prepn. comprises planting high molecular chains on surface and micropores of porous filter membrane

**INVENTOR: GEN J; IKADA Y ; IWATA H ; UYAMA Y**

**PATENT-ASSIGNEE: BIO-MATERIAL UNIVER[BIOMN]**

**PRIORITY-DATA: 1989JP-170669 (June 30, 1989)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
<b>JP 03032729 A</b>	<b>February 13, 1991</b>	<b>JA</b>

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
<b>JP 03032729A</b>	<b>N/A</b>	<b>1989JP-170669</b>	<b>June 30, 1989</b>

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
-------------	-----------------

CIPP	B01D69/02 20060101
CIPS	B01D71/34 20060101
CIPS	B01D71/78 20060101
CIPS	B01D71/82 20060101
CIPS	C08J9/40 20060101
CIPS	C08L27/12 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03032729 A**

**BASIC-ABSTRACT:**

**Filter membrane prodn. comprises planting high mol. chains on the surface and micro-pores of porous filter membrane, varying the dia. of pore due to the notable change of conformation at the lower critical co-fusion temp. (LCST) of the high mol chains, thus controlling characteristics of the membrane permeation within a narrow region of temp. near the LCST.**

**Pref. prodn. includes planting high molar chains of polyisopropyl acrylamide on the porous filter membrane of polyvinylidene-fluoride which is superior in the mechanical strength and dimension stability; or planting high mol chains on the surface and micropores of the porous filter membrane according to the superfacial graft polymerisation method.**

**Pref. prodn. includes freely controlling the temp. which the filter membrane is responsive to, by selecting any copolymer having a compsn. of polyisopropylamide and other hydrophilic or hydrophobic polymer as high mole. chains.**

**USE/ADVANTAGE - The filter membrane can be widely**

**used in medical treatment, fluid engineering, etc.. @  
(4pp Dwg.No.0/1)**

**TITLE-TERMS: FILTER MEMBRANE RESPOND  
TEMPERATURE MEDICAL FIELD  
PREPARATION COMPRISE PLANT HIGH  
MOLECULAR CHAIN SURFACE  
MICROPOROUS POROUS**

**DERWENT-CLASS: A14 A88 J01**

**CPI-CODES: A12-W11A; J01-C03;**

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:           0210 0231 0640 0843 2437 2585  
                          2604 2629 2653 2667 2668 2726  
                          2769 3250 3251 3256 3270**

**Multipunch Codes: 04- 062 064 071 074 079 086 431  
                          443 477 504 51& 52& 53& 532 533  
                          535 540 541 542 551 567 575 58&  
                          583 589 595 604 608 623 624 645  
                          688 720**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers: 1991-038074**